ÜBER

XYLOL

UND

SYNTHETISCHES METHYLTOLUOL.

INAUGURAL - DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

IN GÖTTINGEN

VON

LOUIS MATTHEIDES

AUS GOETTINGEN.

GÖTTINGEN,

DRUCK DER UNIV.-BUCHDR. VON E. A. HUTH.

1867.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544702_0086

Vorliegende Arbeit, welche ich hiermit einer hohen philosophischen Facultät vorzulegen die Ehre habe, unternahm ich auf Veranlassung des Herrn Professor Fittig. Die vielfache Anregung und die stets bereitwillige Unterstützung, die mir durch denselben zu Theil wurde, drängt mich, Herrn Professor Fittig bei dieser Gelegenheit meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Zwar sind in der neueren Zeit auf allen Gebieten der organischen Chemie ausserordentliche Resultate gewonnen, jedoch fehlte es noch immer an einer genauen Kenntniss der Constitution der aromatischen Verbindungen. Daher hat Fittig seit Anfang der sechziger Jahre diese Körper einer gründlichen Untersuchung unterzogen und verdanken wir eine klare Vorstellung von ihrer Constitution seinen Arbeiten über die synthetischen Kohlenwasserstoffe. Jedes derselben stellte er durch Vereinigung zweier isolirt erhaltener Radicale dar. Waren auch schon vor ihm Abscheidungen und Vereinigungen verschiedener Radicale theils durch Electrolyse, theils durch Zersetzung der betreffenden Jodverbindungen durch Zink oder Natrium von Kolbe [1]), Frankland [2]) und Wurtz [3]) vorgenommen, so beschränkten sich doch die Untersuchungen nur auf die Körper der Fettsäurereihe. Erst Fittig wandte Wurtz's Darstellungsweise, die in der Einwirkung von Natrium auf die Jodverbindung der verschiedenen Radicale bestand, in modificirter Weise auch auf die aromatische Reihe an, in der Voraussetzung, dass er durch Vereinigung des von ihm aus dem Monobrombenzol abgeschiedenen Phenyls mit verschiedenen Alkoholradicalen Kohlenwasserstoffe erhielte, welche gleiche Zusammensetzung mit den Homologen des Benzols besitzen würden und vielleicht mit diesen identisch wären.

---

[1]) Annalen LXIX, 262 und 279.
[2]) ibid. LXXI, 174.
[3]) ibid. XCIII, 112.

Seine Voraussetzung bestätigte sich vollkommen bei der Darstellung des Methyl-Phenyls, die er gemeinschaftlich mit Tollens [1]) unternahm. Der durch Synthese erhaltene Kohlenwasserstoff zeigte in allen seinen Eigenschaften, so wie in seinem chemischen Verhalten eine solche Aehnlichkeit mit dem Toluol des Steinkohlentheeröls, dass er für identisch damit gehalten werden musste. Das Resultat dieser Untersuchung bestand nicht allein darin, dass man Aufschluss über die Constitution des Toluols erhielt, wonach man es als ein Benzol zu betrachten hatte, in welchem ein Atom Wasserstoff durch das Radical Methyl vertreten ist, sondern es war auch, da das Toluol für wirklich homolog mit dem Benzol gehalten wurde, die Möglichkeit gegeben, eine ganze homologe Reihe aus dem Anfangsgliede aufzubauen, wenn nur an die Stelle des Wasserstoffs successive das Radical Methyl eingeführt werden konnte. Dass auch diese theoretische Folgerung richtig und practisch ausführbar war, bewies das von Fittig und Glinzer [2]) dargestellte Methyl-Toluol. Abgesehen von einigen kleinen Differenzen stimmte dieses vollkommen mit dem Xylol des Steinkohlentheeröls überein. Hiernach musste das Xylol als ein Toluol definirt werden, in welchem ein Wasserstoff durch Methyl vertreten war, oder, da das Toluol selbst einfach methylirtes Benzol ist, als ein Benzol, in dem zwei Methylradicale zwei Wasserstoffatome ersetzten.

Kaum waren diese Resultate veröffentlicht, als Kekulé [3]), darauf gestützt, diese Consequenzen auf die ganze aromatische Reihe ausdehnte. Er nimmt in allen diesen Verbindungen einen gemeinschaftlichen Kern an, der aus sechs Kohlenstoffatomen besteht. Verbinden sich nun diese mit einander, so findet abwechselnd je durch eine oder je zwei Verwandtschaftseinheiten eine Bindung statt und es resultirt eine Gruppe, die, wenn man sie als geschlossene Kette

---

[1]) Annal. CXXXI, 303.
[2]) ibid. CXXXVI, 301.
[3]) ibid. CXXXVII, 129.

betrachtet, noch sechs nicht gesättigte Verwandtschaftseinheiten enthält. Werden diese durch einatomige Elemente, wie Wasserstoff gesättigt, so bildet sich das Benzol und je nachdem man in diesem ein, zwei oder drei Atome Wasserstoff durch das Radical Methyl vertreten lässt, seine Homologen, die sich in folgende Reihe zusammenstellen lassen.

C_6H_6 Benzol
$C_7H_8 = C_6H_5 (CH_3)$ Methylbenzol-Toluol
$C_8H_{10} = C_6H_4 (CH_3)_2$ Dimethylbenzol-Xylol
$C_9H_{12} = C_6H_3 (CH_3)_3$ Trimethylbenzol-Cumol
$C_{10}H_{14} = C_6H_2 (CH_3)_4$ Tetramethylbenzol?

Ein Trimethylbenzol wurde bald darauf von Fittig und Ernst [1]) durch Zersetzung eines Gemisches von Bromxylol und Jodmethyl mit Natrium gewonnen, das sich als vollständig identisch mit dem Cumol erwies. Ein Tetramethylbenzol ist bis jetzt noch nicht bekannt.

Wurde also der Wasserstoff im Benzol durch das Radical Methyl ersetzt, so erhielt man Kohlenwasserstoffe, die vollkommen identisch mit den Homologen des Benzols waren. Vertauschte man dagegen das Methyl durch andere ihm homologe Alkoholradicale, so wurde eine der vorigen parallel laufende Reihe von Kohlenwasserstoffen erhalten, die nicht identisch, wohl aber isomerisch mit den im Steinkohlentheer enthaltenen waren, und deren Constitution sich leicht durch nachfolgende Formeln veranschaulichen lässt:

C_6H_6	$C_6H_5 (CH_3)$		
Benzol	Tolulol		
	$C_6H_4 (CH_3)2$	—	$C_6H_5 (CH_2) (CH_3)$
	Xylol		Aethylbenzol
	$C_6H_3 (CH_3)3$	—	$C_6H_4 ((CH_3, (CH_2) (CH_3))$
	Cumol		Aethyltoluol.

Der Grund dieser Isomerie liegt darin, dass beim Aethylbenzol so wie beim Aethyltoluol nicht der Wasser-

---

[1]) Annalen CXXXIX, 184

stoff des Benzols, sondern der des Aethyls durch ein zweites oder drittes Methylatom vertreten ist.

Von den auf synthetischem Wege dargestellten Kohlenwasserstoffen zeigte jedoch das Methyltoluol besonders in seinen Substitutionsproducten einige Differenzen von dem Xylol des Steinkohlentheers. Während nämlich beim Xylol bis jetzt nur eine Dinitroverbindung dargestellt worden ist, fand Fittig [1]) beim Methyltoluol zwei Modificationen. Desgleichen stimmten die Trinitroverbindungen beider Körper in ihren Schmelzpunkten nicht überein. Als möglichen Grund dieser Verschiedenheiten wurde die verschiedene relative Stellung der beiden Methylatome angenommen, indem nämlich das zweite Methylatom ein anderes Wasserstoffatom des Benzolrestes ersetzt als im Xylol. Bei der Darstellung des Methyltoluols ist das aus dem Jodmethyl freiwerdende Methylatom gezwungen an die Stelle zu treten, welche vorher im Bromtoluol von dem Brom eingenommen war. Die gänzlich verschiedenen chemischen Affinitäten eines Bromatoms und eines Methylatoms lassen es wahrscheinlich erscheinen, dass das Brom zu dem im Toluol bereits befindlichen Methylatom eine andere relative Lage einnehmen, d. h. ein anderes Wasserstoffatom des Benzolrestes ersetzen wird, als das zweite Methylatom, wenn es so, wie es bei der Bildung des Xylols durch trockne Destillation der Steinkohlen der Fall ist, ohne Vermittelung des Broms eintritt. Für diese Ansicht sprach nicht allein der Umstand, dass im Methyl-Benzol ein Wasserstoffatom sich mit der grössten Leichtigkeit durch Brom ersetzen lässt, während auf ganz reines Benzol die Einwirkung von Brom selbst nach monatelanger Behandlung höchst unvollkommen gelang, sondern auch, dass Substitutionsproducte des Methyl-Benzols bei der Oxydation nicht Substitutionsproducte der Benzoësäure, sondern damit nur isomere Verbindungen lieferten. Wenn aber wirklich ein Bromatom in eine andere Stellung als ein zweites Methylatom zu dem im Toluol bereits vorhandenen Me-

[1]) Annalen CXXXVI, 304.

thylatome tritt, so ergiebt sich, dass auch in dem mittelst des Bromtoluols dargestellten Dimethylbenzol die beiden Methylatome anders zu einander gruppirt sein mussten, wie in dem Xylol. Zur näheren Erklärung dieses Vorgangs mögen folgende Formeln dienen:

C_6 H H H H H H Benzol
C_6 H H H H H (CH_3) Toluol
C_6 (CH_3) H H H H (CH_3) Xylol
C_6 (CH_3) H NO_2 NO_2 H (CH_3) Dinitroxylol
C_6 H H H H Br (CH_3) Bromtoluol
C_6 H H H H (CH_3) (CH_3) Methyltoluol
C_6 H H NO_2 NO_2 (CH_3) (CH_3) Dinitromethyltoluol.

Suchte man auch auf diese Weise die Verschiedenheit der vorher genannten Verbindungen zu erklären, so lag doch eben so gut die Vermuthung nahe, dass diese Differenzen wohl nur in der Bearbeitung eines noch nicht vollständig reinen Materials lag. Es war daher zur Entscheidung dieser Frage nothwendig, dass eine genaue vergleichende Untersuchung der Derivate des reinen Xylols mit den auf dieselbe Weise aus dem synthetisch dargestellten Kohlenwasserstoffe erhaltenen ausgeführt werde. Dieser Aufgabe habe ich mich auf Anrathen von Professor Fittig unterzogen und theile nun in Nachfolgendem die erhaltenen Resultate mit.

Zwei Wege bieten sich mir dar, der eine und zwar kürzere, bei Behandlung der einzelnen Verbindungen sofort die Vergleichung anzustellen, der andere etwas längere, die einzelnen Körper erst für sich darzustellen und dann am Ende die Vergleichung vorzunehmen. Ich habe den letzteren gewählt, weil, wie es mir scheint, dadurch eine leichtere Uebersicht gewonnen wird.

Darstellung des Xylols.

Das Xylol ist eine farblose Flüssigkeit von sehr schwachem nicht an Benzol erinnernden Geruche und wird bekanntlich

durch Destillation aus dem leichten Steinkohlentheeröl gewonnen. Bei seiner Reindarstellung bieten sich einige Schwierigkeiten dar, die darin ihren Grund haben, dass das Xylol ausser von niedrig und höher siedenden Kohlenwasserstoffen noch von einigen Terpenen begleitet wird, die sich schwer von ersterem trennen lassen. Daher kam es auch, dass, da diese fremden Körper einen Einfluss auf den Quecksilberfaden des Thermometers ausübten, der Siedepunkt bis in die letzte Zeit verschieden angegeben wurde. So nimmt ihn Church [1]) zu 126° an, Cahours [2]) zu 126—130° und Völckel [3]) zu 130—150°. Erst Hugo Müller [4]) gelang es den Kohlenwasserstoff durch oft wiederholtes Fractioniren rein zu erhalten und seinen Siedepunkt bei 139° festzustellen. Letzteres bestätigte auch Beilstein, nachdem er auf die Weise reines Xylol erhalten hatte, dass er das bei 141° übergehende Destillat des Steinkohlentheers mit Schwefelsäure versetzte, worin sich nur Xylol löste und die resultirende Xylolschwefelsäure der trockenen Destillation unterwarf.

Ich habe bei Darstellung des reinen Materials erstere Methode befolgt, indem ich das bei 135—140° aufgefangene Destillat unter Zusatz einiger kleinen Natriumstücke von 1 zu 1° so lange durch Fractioniren reinigte, bis der constante Siedepunkt von 139° erhalten wurde.

Verhalten des Xylols gegen rauchende Salpetersäure.

Was die Nitrirung des Xylols anbetrifft, so liegen hierüber schon mehrere Angaben vor. Ging auch nach Ritthausen [5]) die Vertretung des einen Wasserstoffs in dem

---

1) Journal f. pr. Chemie LXV, 383.
2) Annal. LXXIV, 168 und LXXVI, 286.
3) ibid. LXXXVI, 109 und 334.
4) Zeitschr. f. Chemie und Pharm. 1864 161.
5) Annal. LXIX, 80.

bei 139—140° siedenden Antheil des Steinkohlentheers, den er für Cumol hielt, aber in Wirklichkeit Xylol ist, durch NO_2 leicht vor sich, so bot ihm doch die Einführung des zweiten Atoms NO_2 selbst nach langem Kochen mit rauchender Salpetersäure Schwierigkeiten dar. Das Gewünschte erreichte er erst durch mehrmalige Erneuerung der verdampften Säure. Da er aber das aus der alkoholischen Lösung krystallisirte sogenannte Dinitrocumol nicht analysirt, noch seinen Schmelzpunkt festgetellt hat, so darf man wohl nicht daran zweifeln, dass er kein vollkommen reines Product, wohl aber ein Gemenge von Dinitroxylol und Trinitroxylol unter Händen hatte. Bei gleicher Behandlung des Kohlenwasserstoffs mit rauchender Salpetersäure erhielten Beilstein [1]) und Deumelandt [2]) ebenfalls nie Dinitroxylol allein, sondern stets noch Mononitroxylol, letzterer ausserdem Trinitroxylol.

Stimmen auch obige Autoren in dem Verfahren, das Xylol zu nitriren, wesentlich überein, so weichen sie in der Trennung der flüssigen Verbindung von der festen bedeutend von einander ab. Bald wird die flüssige Mononitroverbindung von der festen Dinitroverbindung durch Destillation mit Wasserdämpfen zu trennen versucht, bald dadurch, dass man das Gemenge auf einen mit kleinen Glasscherben verstopften Trichter gab, das Mononitroxylol grösstentheils ablaufen liess und den Rückstand durch wiederholtes Pressen zwischen Fliesspapier und erwärmten Ziegelsteinen von dem noch anhaftenden Reste vollständig befreite. Letztere Methode wäre wohl, was vollkommene Trennung der beiden Verbindungen anbetrifft, der Nachahmung werth, wenn man bloss die Reinheit des Materials, nicht aber den bedeutenden Verlust, der hierbei stattfindet, berücksichtigte.

Will man bei der Darstellung des Dinitroxylols rationell verfahren, so hat man auf zwei Punkte hauptsächlich sein

---

[1]) Annal. CXXXIII, 39.

[2]) Zeitschrift für Chemie II, 21.

Augenmerk zu richten, erstens dass man das richtige Verhältniss der Säure zum Kohlenwasserstoffe nimmt und zweitens, dass man diese nicht zu lange und nur bei mässiger Hitze einwirken lässt, weil bei der Nichtbefolgung beider Regeln einerseits gröstentheils nur Mononitroverbindung, andererseits zu viel Nitrosäuren auf Kosten des Kohlenwasserstoffs resultiren würden.

Dieses Verfahren, welches Fittig [1]) bei Nitrirung des Methyltoluols befolgt hat, schien mir daher das Zweckmässigste bei meiner Untersuchung und ermangele ich nicht demselben hier einen Platz zu gönnen.

Liess man nämlich 1 Theil reines Xylol tropfenweise in einen gut abgekühlten und mit 6 Theilen rauchender Salpetersäure versehenen Kolben fliessen, so fand jedes Mal eine heftige Einwirkung statt, wobei der Kohlenwasserstoff zuerst in eine schwarze intermediäre Verbindung überging und sich erst dann vollständig in der Säure löste. Zur Ueberführung der sich nun gebildeten Mononitroverbindung in die Dinitroverbindung wurde die Flüssigkeit dann so lange mässig erhitzt, bis die von Zeit zu Zeit herausgenommenen und in kaltes Wasser gegossenen Proben nach gehöriger Durchschüttelung eine feste und nicht ölige Masse lieferten. Aber auch auf diese Weise erhielt man nie vollständig reines Dinitroxylol, sondern stets gemengt mit einer kleinen Menge Mononitroxylol, Nitrotoluylsäure, Paranitrotoluylsäure, Säuren, die nach Rössler [2]) stets beim Behandeln des Xylols mit rauchender Salpetersäure in der Hitze entstehen. Nach Entfernung der letzteren zwei durch schwaches Erhitzen mit kohlensaurem Natron und Auswaschen mit Wasser löste ich die hellgelbe Masse in siedendem Alkohol auf, woraus beim Erkalten die Dinitroverbindung heraus krystallisirte, das Mononitroxylol dagegen gelöst blieb. Bei einer mehrmaligen Umkrystallisirung der Krystalle aus Alkohol ergab sich stets nur eine Modification

[1]) Ann. CXXXVI, 305.

[2]) Dessen Dissertation pag. 21.

derselben als schöne farblose, aber am Lichte bald gelblich werdende Prismen, die den Schmelzpunkt von 93° zeigten.

Verhalten des Xylols gegen rauchende Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure.

Zur Darstellung der Trinitroverbindung wurde der Kohlenwasserstoff derselben Behandlung wie bei der Bildung des Dinitroxylols unterworfen, nur mit dem Unterschiede, dass hier ein Gemisch von 1 Vol. rauchender Salpetersäure und 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure angewandt wurden. Auch gab dasselbe, in kaltes Wasser gegossen, eine bräunlich teigartige Masse, die ebenfalls durch eine kleine Menge der Mononitroverbindung, sowie der Nitrosäuren verunreinigt war, die ich durch Waschen mit kohlensaurem Natron entfernte. Als ich hierauf die mit Wasser, nachgespülte Masse in heissem Alkohole löste und der Krystallisation über Schwefelsäure überliess, erhielt ich Trinitroxylol in Form grosser langer farbloser Nadeln. Dieselbe Verbindung versuchte ich auch in Benzin zu lösen und gewann sie daraus als kleine plattgedrückte Prismen. Nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol zeigte sie den constanten Schmelzpunkt von 177° und stimmte bis auf ihre leichte Löslichkeit in Benzin und eine Schmelzpunktdifferenz von einigen Graden mit den Eigenschaften des Trinitropetrols von Bussenius und Eisenstuck [1]) vollkommen überein.

Verhalten des Dinitroxylols gegen reducirende Mittel.

Von den Basen des Xylols sind bis jetzt nur sehr wenige näher untersucht. So stellten Church [2]) und Deume-

---

1) Annalen CXIII, 151.
2) Journ. pr. Chem. LXVII, 44. Jahresber. 1866, 635.

landt [1]) aus dem Nitroxylol durch Reduction mit Zinn und Salzsäure und nachherige Destillation mit trockner Soda das Xylidin dar, das eine farblose, aber bald am Lichte sich bräunende Flüssigkeit ist und erst bei 214—216° siedet. Desgleichen haben Bussenius und Eisenstuck einige Basen aus ihrem Trinitropetrol dargestellt. Allein von dem Dinitroxylol sind noch keine bekannt und hielt ich es daher für werth auch diese zur besseren Kenntniss des Xylols darzustellen.

Nitroamidoxylol $C_8H_8\ (NO_2)\ NH_2$.

Das trockne Dinitroxylol wurde in eine Retorte gegeben, Alkohol und Ammoniak darauf geschüttet, und hierauf liess ich einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff bei mässiger Erwärmung einige Stunden einwirken. Nach Verjagung des überschüssigen Schwefelammoniums verdampfte ich die nach und nach röthlich gewordene Flüssigkeit nebst dem abgeschiedenen Schwefel auf dem Wasserbade zur Trockne und zog daraus mit lauwarmem salzsäurehaltigen Wasser die Base als salzsaure Verbindung aus. Hierauf fällte ich durch Ammoniak aus dem Filtrate das Nitroamidoxylol, wusch dasselbe mit Wasser aus und befreite es durch Pressen so viel wie möglich von aller noch anhaftenden Flüssigkeit. Beim Auflösen desselben in siedendem Alkohole krystallisirte es nicht gleich sondern erst nach einiger Zeit in Form röthlichgelber monokliner Krystalle, deren Schmelzpunkt sich bei 122—123° und Erstarrungspunkt bei 91° fand. Es ist fast gar nicht in kaltem, und in heissem Wasser nur sehr schwer löslich. Aus letzterem krystallisirt es in langen orangegelben Nadeln.

Einer Elementaranalyse unterworfen gaben 0,2590 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz 0,550 Grm. CO_2 und 0,144 Grm. H_2O.

---

[1]) Zeitschr. f. Chemie 1866, 21.

	berechnet		gefunden
C_8	= 96	57,83	57,91
H_{10}	= 10	6,02	6,13
N	= 28	16,87	
O_2	= 32	19,28	
	166	100,00	

Salze des Nitroamidoxylols.

1. Salzsaures Nitroamidoxylol $C_8H_8(NO_2)NH_2$. HCl.

Dieses Salz erhielt ich auf die Weise, dass ich die Base in heissem salzsäurehaltigen Wasser löste und die Verbindung hierauf über Schwefelsäure krystallisiren liess. Es ergaben sich daraus kleine hellgelbe Nadeln, die jedoch grösser und schöner wurden, nachdem ich zur wässerigen Lösung des Salzes etwas Alkohol hinzugefügt hatte. Sie konnten bei 100° ohne Zersetzung erhitzt werden; bei längerem Stehen am Lichte vertauschten sie ihre hellgelbe Farbe gegen eine dunklere.

Als besonders charakteristisch ist anzuführen, dass die wässrige Lösung dieses Salzes durch concentrirte Salzsäure nicht gefällt wurde.

Analyse: 0,1104 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben, mit salpetersaurem Silber gefällt, 0,0769 Grm. AgCl.

	berechnet		gefunden
C_8	= 96	47,42	
H_{10}	= 10	4,93	
N	= 28	13,82	
O_2	= 32	15,81	
H	= 1	0,49	
Cl	= 35,5	17,53	17,203
	202,5	100,00	

2. Schwefelsaures Nitroamidoxylol $2(C_8H_8)(NO_2)(NH_2).H_2SO_4$.

Das Verfahren, wie ich das schwefelsaure Nitroamidoxylol darstellte, ist folgendes: ich löste die Base in siedendem Alkohol, fügte verdünnte Schwefelsäure hinzu und liess das Gemisch krystallisiren. Das auf diese Weise erhaltene Salz wurde, damit nicht überschüssige Schwefelsäure daran hafte, filtrirt und ausgewaschen. Hierauf löste ich dasselbe nochmals in Alkohol auf und überliess es der allmähligen Verdunstung. Es krystallisirte ebenfalls in feine garbenförmig gelagerte Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Analyse: 0,1616 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben, mit $BaCl_2$ gefällt, 0,0881 Grm. $BaSO_4$.

	berechnet		gefunden
C_{16}	= 192	44,63	
H_{20}	= 20	4,65	
N_2	= 56	13,02	
O_4	= 64	14,90	
H_2O	= 18	22,80	22,896
SO_3	= 80		
	430	100,00	

3. Oxalsaures Nitroamidoxylol $2(C_8H_8)(NH_2)(NO_2).C_2H_2O_4$.

Bei der Darstellung des oxalsauren Nitroamidoxylols verfuhr ich auf dieselbe Weise, nur dass ich statt der Schwefelsäure Oxalsäure anwandte.

Das oxalsaure Salz krystallisirt aus einer concentrirten alkoholischen Lösung in farblosen büschelförmigen, dem vorigen Salze sehr ähnlichen Nadeln. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich.

Verbrennung: 0,1574 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0,2948 Grm. CO_2 und 0,0731 Grm. H_2O.

	berechnet		gefunden
C_{18} =	216	51,184	51,080
H_{22} =	22	5,213	5,160
N_2 =	56	13,271	
O_8 =	128	30,332	
	422	100,000	

Diamidoxylol $C_8H_8(NH_2)_2$.

Zur Darstellung dieser Base wurde das reine Dinitroxylol in einen trocknen Kolben geschüttet und mit einem gleichen Volumen Zinn und concentrirter Salzsäure so lange mässig erhitzt, bis es sich unter Abscheidung einer geringen Menge einer dunkelbraunen festen Masse, die noch nicht weiter untersucht ist, vollständig löste. Nach vorgenommener Filtration verdampfte ich die Flüssigkeit zur Verjagung der überschüssigen Salzsäure zur Trockne, löste sie in wenig Wasser auf, fällte das Zinn durch wiederholtes Einleiten von Schwefelwasserstoff, filtrirte, engte es auf dem Wasserbade ein und überliess es über Schwefelsäure der Krystallisation. Das so erhaltene salzsaure Salz löste ich sodann in wenig Wasser auf und versetzte es mit Ammoniak. Es entstand ein krystallinischer Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren aus Wasser die freie Base in Form kleiner Nadeln lieferte, die sich am Lichte färbten. In Wasser und Alkohol ist die Base löslich, aber in kaltem Wasser viel weniger, als in heissem.

Ihr Schmelzpunkt wurde bei 152° gefunden.

Verbrennung: 0,1863 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0,485 Grm. CO_2 und 0,1466 Grm H_2O.

	berechnet		gefunden
C_8	= 96	70,589	70,47
H_{12}	= 12	8,823	8,65
N	= 28	20,588	
	136	100,000	

Salze des Diamidoxylols.

1. Doppelsalz aus salzsaurem Diamidoxylol und Zinnchlorür.

$C_8H_8(NH_2)_2 . 2HCl . 2SnCl$.

Wird bei Behandlung des Dinitroxylols mit Zinn und concentrirter Salzsäure die überschüssige Säure nicht vollständig durch Abdampfen entfernt, so bleibt stets etwas Zinn in der Lösung, das als Chlorür mit dem salzsauren Salze der Base eine so feste Doppelverbindung eingeht, dass es daraus selbst durch tagelang fortgesetztes Einleiten von Schwefelwasserstoff nicht entfernt werden kann. Beim Eindampfen der Lösung und allmäliger Verdunstung über Schwefelsäure erhielt ich daraus rothgelbe monokline Prismen, die in Wasser leicht löslich sind.

Analyse: 0,1561 Grm. über Schwefelsäure getrokneter Substanz gaben, mit salpetersaurem Silber gefällt, 0,2263 Grm. AgCl.

	berechnet		gefunden
C_8	= 96	24,12	
H_{14}	= 14	3,52	
N	= 28	7,03	
Cl_4	= 142	35,68	35,23
Sn_2	= 118	29,65	
	398	100,00	

2. Salzsaures Diamidoxylol $C_8H_8(NH_2)_2 . 2HCl$.

Das salzsaure Salz erhielt ich auf die Weise, dass ich vorhergehendes Zinndoppelsalz in wenig Wasser löste und

durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff zersetzte. Nach Entfernung des gefällten Schwefelzinns schied sich aus der filtrirten Flüssigkeit auf Zusatz von concentrirter Salzsäure das salzsaure Diamidoxylol in farblosen, aber am Lichte sich rasch färbenden monoklinen Prismen ab. Es ist in Wasser leicht löslich.

Analyse: 0,2630 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben, mit salpetersaurem Silber gefällt, 0,3572 Grm. AgCl.

	berechnet		gefunden
C_8	= 96	46,00	
H_8	= 8	3,63	
N	= 28	13,40	
H_6	= 6	3,00	
Cl_2	= 71	33,97	33,60
	209	100,00	

3. Schwefelsaures Diamidoxylol $C_8H_8(NH_2)_2 . H_2SO_4$.

Bei der Darstellung verfuhr ich folgendermassen. Als ich das Diamidoxylol in wenig siedendem Wasser löste und verdünnte Schwefelsäure hinzugab, erhielt ich das schwefelsaure Salz erst bei fast völliger Verdunstung, sobald ich aber Alkohol zur wässerigen Lösung des Salzes hinzugab, schied sich letzteres sofort als feines farbloses krystallinisches Pulver aus. In Wasser ist es sehr leicht, in Alkohol dagegen sehr schwer löslich.

Analyse: 0,1400 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben, mit $BaCl_2$ gefällt, 0,1376 Grm. $BaSO_4$.

	berechnet		gefunden
C_8	= 96	41,28	
H_8	= 8	3,44	
N	= 28	12,11	
H_4	= 4	1,72	
SH_2O_4	= 98	41,45	41,33
	234	100,00	

Verhalten des Trinitroxylols gegen reducirende Mittel.

Von den Basen des Trinitroxylols sind bis jetzt nur zwei bekannt, von denen in der einen nur ein $N\Theta_2$ gegen ein NH_2, in der anderen zwei $N\Theta_2$ gegen $2NH_2$ vertauscht sind. Bussenius und Eisenstuck stellten sie auf die Weise dar, dass sie auf das sogenannte Trinitropetrol, welches nach Beilsteins Versuchen nur Trinitroxylol ist, Schwefelammonium in mässiger Hitze einwirken liessen, hierauf die Flüssigkeit eindampften, sie wieder zur Entfernung vom Schwefel lösten, wieder eindampften und den Rückstand mit Salzsäure auszogen.

Hierin löste sich das basische Nitroxylendiamin, während das indifferente Dinitroxylidin ungelöst zurückblieb. Aus der salzsauren Lösung wurde die Base durch Ammoniak gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Das Nitroxylendiamin $C_8H_7(N\Theta_2)(NH_2)_2$ bildet zolllange, orangerothe klinorhombische Prismen, die in Wasser gar nicht, dagegen leicht in siedendem Alkohole löslich sind. Sein Schmelzpunkt liegt bei 210°.

Wurde der von verdünnter Salzsäure ungelöst gebliebene Rückstand mit Alkohol behandelt, so erhielt man nach Entfernung des Schwefels das gelbe Dinitroxylidin $C_8H_7(N\Theta_2)NH_2$. Es ist in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren unlöslich; löslich in heissen concentrirten Säuren, aus denen es durch Wasser pulverförmig abgeschieden wird. Sein Schmelzpunkt liegt bei 191—192°.

Der Versuch in dem Trinitroxylol alle drei $N\Theta_2$ gegen drei NH_2 zu vertauschen, misslang nur bei Behandlung der Verbindung mit Zinn und concentrirter Salzsäure wiederholt. Denn als ich nach Entfernung des Zinns durch Schwefelwasserstoff die filtrirte, vollkommen farblose Lösung des salzsauren Salzes bei fortwährender Einleitung eines starken Stromes von Schwefelwasserstoff eindampfte, änderte sie ihre Farbe und ging in eine dunkel- röthlich-braune Masse über, aus der sich über Schwefelsäure allerdings Kry-

stalle abschieden, die aber bei Gegenwart von Luft sich sofort zersetzten.

Darstellung des Methyltoluols.

Zur Vergleichung des Xylols mit der ihm procentisch gleich zusammengesetzten Verbindung, dem Methyltoluol, habe ich letzteren Kohlenwasserstoff von Neuem dargestellt und hierbei das Verfahren von Fittig und Glinzer eingeschlagen.

Es gelang bei der Behandlung gleicher Molecüle Jodmethyl und Bromtoluol mit ungefähr gleichen Theilen wasserfreien Aethers und Natriums nur dadurch die Regeneration des Toluols auf ein Minimum zu beschränken, dass die Heftigkeit der Reaction durch Umgeben der Flasche mit Eis während voller 36 Stunden bewerkstelligt wurde. Nach Beendigung der Reaction wurde abdestillirt, anfänglich im Wasserbade, dann auf freiem Feuer. Das Destillat wurde wiederholt fractionirt und der bei 138—139° siedende Antheil zu nachfolgenden Versuchen genommen.

Verhalten des Methyltoluols gegen rauchende Salpetersäure.

Die Dinitroverbindung erhielt ich ebenso wie die des Xylols, durch Behandlung des Kohlenwasserstoffs mit rauchender Salpetersäure in der Wärme. Wurde nun die in Wasser unlösliche gelbe Masse von den nebenbei entstehenden Nitrosäuren durch kohlensaures Natron befreit und in siedendem Alkohole gelöst, so gewann ich nicht beim Xylol eine, sondern zwei Dinitroverbindungen, die bei gleicher Zusammensetzung durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol sich unterschieden. Ihre Trennung von einander ist mit grossem Zeitverlust verbunden, zumal da Spuren der schwerer löslichen Verbindung sehr hartnäckig bei der

leichter löslichen bleiben, und nur durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Alkohole entfernt werden können.

Zuerst erhielt ich lange glänzende Nadeln, die den constanten Schmelzpunkt von 123°,5 zeigten, nacher beim Eindampfen des Filtrats kleine undurchsichtige Prismen, die erst nach sehr häufigem Umkrystallisiren durchsichtig wurden und den constanten Schmelzpunkt von 93° ergaben.

Die bei 93° schmelzenden Krystalle wurden einer Elementaranalyse unterworfen:

0,1452 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0,2499 Grm. $C\Theta_2$ und 0,0496 Grm. $H_2\Theta$.

	berechnet		gefunden
C_8 =	96	48,98	48,20
H_8 =	8	4,08	4,00
N =	28	14,28	
Θ_4 =	64	32,66	
	196	100,00	

Verhalten des Methyltoluols gegen rauchende Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure.

Die Ueberführung des Methyltoluols in die Trinitroverbindung geschah in der Weise, dass man den Kohlenwasserstoff tropfenweise in ein kalt gehaltenes Gemisch von zwei Vol. concentrirter Schwefelsäure und 1 Vol. rauchender Salpetersäure schüttete, dann einige Zeit gelinde erwärmte und hierauf die Masse in kaltes Wasser goss. Die sich hierbei abscheidende bräunlichrothe Masse wurde durch kohlensaures Natron und Auswaschen mit Wasser von den Beimengungen befreit und hierauf in siedendem Alkohole gelöst. Das Trinitromethyltoluol krystallisirt daraus in ziemlich grossen, sternförmig vereinigten blendend weissen Nadeln, deren Schmelzpunkt ich genau bei 137° fand.

Es ist in Alkohol nicht gerade sehr schwer, wenngleich weniger löslich, als die Dinitroverbindung.

Frisch umkrystallisirt sind die Krystalle völlig farblos, aber im Lichte färben sie sich schon nach ganz kurzer Zeit gelb.

Was die Nitrirung des Methyltoluols und des Xylols sowohl mit Salpetersäure allein als mit Schwefelsäure verbunden anbetrifft, so bestätigen meine Versuche die genauen Arbeiten Fittigs und Beilsteins vollkommen.

Verhalten des Dinitromethyltoluols gegen reducirende Mittel.

Als ich die bei 123°,5 constant schmelzenden Krystalle der Dinitroverbindung in alkoholischer Lösung mit Schwefelammonium behandelte, trat auch hier nur Vertretung des einen Atoms $N\Theta_2$ durch NH_2 ein. Aus der auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampften Masse wurde die Base mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen und aus dieser Lösung durch Ammoniak als hellgelbe Flocken abgeschieden. Nach dem Auswaschen mit etwas Wasser wurde sie in heissem Alkohol gelöst. Sie krystallisirte hieraus in Form feiner langer goldgelber Nadeln. Diese sind in Wasser schwer löslich und sublimiren beim vorsichtigen Erhitzen in einer kleinen Röhre fast unzersetzt in feine Nadeln.

Ihren Schmelzpunkt fand ich constant bei 96°.

Verbrennung: 0,1490 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,3139 Grm. $C\Theta_2$ und 0,0802 Grm. $H_2\Theta$.

		berechnet	gefunden
C_8	= 96	57,832	57,45
H_{10}	= 10	6,024	5,96
Θ_2	= 32	19,277	
N	= 28	16,867	
	166	100,000	

Salz der Base.

Salzsaures Nitroamidomethyltoluol $C_8H_8(NO_2)NH_2$. HCl.

Nachdem ich das Nitroamidomethyltoluol in salzsäurehaltigem Wasser aufgelöst hatte, liess ich es über Schwefelsäure krystallisiren und erhielt das salzsaure Salz in Form feiner langer gelber Nadeln.

Durch concentrirte Salzsäure wurde das salzsaure Salz aus der wässerigen Lösung nicht gefällt.

Obgleich ich von diesem Salz nur eine sehr geringe Menge zu meiner Disposition hatte, glaubte ich doch auch diese versuchsweise einer Analyse unterwerfen zu müssen.

0,080 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben, mit salpetersaurem Silber gefällt, 0,0575 Grm. AgCl.

		berechnet		gefunden
C_8H_{10}	=	100	52,3456	
NO_2	=	60	29,6297	
H	=	1	0,4938	
Cl	=	35,5	17,5309	17,60
		202,5	100,000	

Die bei 93° schmelzenden Krystalle der Dinitroverbindung einer gleichen Behandlung mit Schwefelammonium unterworfen, lieferten bei Fällung des salzsauren Auszugs mit Ammoniak eine gelbe und eine farblose Base. Von beiden erhielt ich nur Spuren, jedoch von ersterer relativ die geringste Menge. Darnach scheinen diese Krystalle durch Reduction mit Schwefelammonium grösstentheils in die farblose Diamidoverbindung überzugehen. Ihren Schmelzpunkt habe ich wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit nicht bestimmen können.

Verhalten des Trinitromethyltoluols gegen reducirende Mittel.

Nachdem ich das Trinitromethyltoluol in Alkohol mit Schwefelammonium behandelt, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und mit heissem salzsäurehaltigen Wasser ausgezogen hatte, erhielt ich zwei Verbindungen, von denen die eine mit Schwefel gemischt als feste rothbraune Masse darin unlöslich, die andere dagegen löslich war.

Aus letzterer schieden sich auf Zusatz von Ammoniak schmutzig grüne Flocken ab, wahrscheinlich Diamidomethyltoluol, die an der Luft und mit verdünnter Salzsäure in Berührung sich mit schöner purpurner Farbe zersetzten.

Der in verdünnter Salzsäure unlösliche rothbraune Rückstand wurde, zur Entfernung des darin vorhandenen Schwefels, wiederholt mit heissem Alkohol ausgezogen, dann wieder eingedampft, in siedender concentrirter Salzsäure gelöst und noch heiss filtrirt.

Bei weiterer Einengung des Filtrats und Stehenlassen über Schwefelsäure setzten sich selbst nach längerer Zeit keine Krystalle der salzsauren Verbindung ab. Die Base, Dinitroamidomethyltoluol, konnte nur auf die Weise gewonnen werden, dass zu dem concentrirten salzsauren Filtrate Wasser hinzugegeben wurde, worauf sie als hellgelbe Verbindung sich absetzte. Auch diese ist wie die vorige am Lichte nur an der Luft sehr unbeständig und zersetzt sich sehr leicht.

Verhalten des Methyltoluols gegen Oxydationsmittel.

Fittig hat das Methyltoluol einer Behandlung mit chromsaurem Kali uud Schwefelsäure unterworfen und als Endproduct Terephtalsäure erhalten. Hierin verhält sich

das Methyltoluol vollständig dem Xylol analog. Ob es auch ferner wie das Xylol bei Behandlung mit schwachen Oxydationsmitteln, wie verdünnter Salpetersäure, Toluylsäure liefern werde, ist der Zweck nachfolgender Untersuchung.

Das Methyltoluol erhitzte ich gelinde 24 Stunden am aufwärtsgerichteten Liebigschen Kühler mit einem Gemisch von 2 Vol. Wasser und 1 Vol. gewöhnlicher roher Salpetersäure. Während dieser Zeit hatte die Oxydation des Kohlenwasserstoffs unter Entwickelung rother Dämpfe stattgefunden. Um die nun abgeschiedene weisse schwer lösliche Säure rein zu erhalten, verdünnte ich die Masse stark mit Wasser, destillirte ab, bis die Flüssigkeit ungefähr ihr früheres Volumen wieder hatte, verdünnte von Neuem mit Wasser und wiederholte diese Operation so lange bis im Kühlrohr noch Krystalle der Säure sich verdichteten. Das Destillat wurde mit kohlensaurem Natron neutralisirt, auf ein kleines Volumen verdunstet und die Säure durch Salzsäure in Form weisser Flocken abgeschieden. Dieselben kochte ich zur Entfernung der sie begleitenden kleinen Menge von Nitrosäure einige Zeit mit etwas Zinn und concentrirter Salzsäure, filtrirte, wusch den Rückstand mit kaltem Wasser und löste ihn in kohlensaurem Natron. Aus der filtrirten und darauf siedendheiss mit Salzsäure im Ueberschuss versetzten Flüssigkeit schied sich die Säure blendendweiss ab. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt man sie in kleinen weissen nadelförmigen Krystallen. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 175—177° und stimmt sowohl dieser sowie ihre übrigen Eigenschaften vollständig mit denen der Toluylsäure aus Xylol überein.

Verhalten des Methyltoluols gegen Brom.

Will man das Dibrommethyltoluol darstellen, so muss man ein Aequivalent Methyltoluol mit vier Aequivalenten

Brom in Wechselwirkung treten lassen, wie beistehende Formel es versinnlicht.

$$\mathrm{C_6H_4} \left\{ \begin{matrix} \mathrm{CH_3} \\ \mathrm{CH_3} \end{matrix} \right. + 4\mathrm{Br} = \mathrm{C_6H_2Br_2} \left\{ \begin{matrix} \mathrm{CH_3} \\ \mathrm{CH_3} \end{matrix} \right. + 2\mathrm{HBr}.$$

Das Verfahren, welches ich hierbei eingeschlagen habe, war folgendes. In gut abgekühltes Methyltoluol wurde auf benannte Weise vermittels einer Capillarröhre etwas mehr als die zur Zersetzung des Kohlenwasserstoffs nöthige Menge Brom tropfenweise eingeführt. Die Einwirkung fand bald unter Entwickelung einer beträchtlichen Menge von Bromwasserstoffsäure statt, und schied sich eine röthlichbraune feste Bromverbindung ab. Um diese von der sie begleitenden Bromwasserstoffsäure so wie von dem noch unangegriffenen Brom zu befreien, behandelte ich sie wiederholt mit Natronlauge und wusch sie hierauf mit Wasser aus. Auf diese Weise erhielt ich die Verbindung rein und geruchlos. Nach dem Auflösen in siedendem Alkohol krystallisirte sie über Schwefelsäure in grossen farblosen, perlmutterglänzenden Blättern. Ihr Schmelzpunkt lag constant bei 72—73°.

Analyse: 0,210 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz wurde mit Kalk geglüht und nachher mit salpetersaurem Silber gefällt. Man erhielt 0,3013 Grm. AgCl.

	berechnet		gefunden
C_8	= 96	= 36,364	
H_8	= 8	= 3,030	
Br_2	= 160	= 60,600	60,952
	264	100,000.	

Verhalten des Dibrommethyltoluols gegen rauchende Salpetersäure.

Das über Schwefelsäure getrocknete Dibrommethyltoluol übergoss ich unter guter Abkühlung von aussen mit

rauchender Salpetersäure und erwärmte das Gemisch so lange gelinde, bis sich die Verbindung bis auf einen kleinen fast unmerklichen Rest aufgelöst hatte. Nachdem die Masse in kaltes Wasser gegossen, mit kohlensaurem Natron behandelt und mit Wasser ausgewaschen worden war, wurde sie in siedendem Alkohole gelöst. Bei allmäliger Verdunstung dieser Lösung setzten sich zuerst körnig pulverige Krystalle ab, die selbst nach wiederholtem Umkrystallisiren dieselbe Form beibehielten und bei 220° noch nicht schmolzen, nachher feine strahlenförmig vereinigte Nadeln, die wiederholt umkrystallisirt den constanten Schmelzpunkt von 111—112° gaben.

Wegen Mangel an Substanz habe ich leider beide Verbindungen einer Analyse nicht unterworfen, doch glaube ich annehmen zu dürfen, dass die bei 220° noch nicht schmelzenden Krystalle Dinitrodibrommethyltoluol und die zuletzt erhaltenen grösseren Krystalle das reine Mononitrodibrommethyltoluol sind.

Fassen wir nun schliesslich das Resultat dieser Untersuchungen kurz zusammen, so ergibt sich mit Evidenz, dass das Xylol nicht identisch wohl aber isomer mit dem synthetischen Methyltoluol ist. Tritt auch dieses weniger hervor bei den Verbindungen, in denen nur die Seitenketten eine Aenderung erleiden, wie bei den Oxydationsproducten, so doch augenscheinlich dann, wenn in den Benzolrest ein fremder Körper eingeführt wird. Mochte man daher das Methyltoluol $C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$ mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oder verdünnter Salpetersäure behandeln, man erhielt stets Terephtalsäure $C_6H_4 \begin{cases} CO_2H \\ CO_2H \end{cases}$ oder Toluylsäure $C_6H_4 \begin{cases} CO_2H \\ CO_2 \end{cases}$, die, was ihre Eigenschaften, so wie ihren Schmelzpunkt anbetrifft, sich von den aus dem

Xylol bei gleicher Behandlungsweise erhaltenen Säuren in Nichts unterschieden.

Ein wenn auch geringer Unterschied zeigte sich zuerst bei den Bromverbindungen. Eine Vergleichung der von mir aus dem synthetischen Methyltoluol erhaltenen Bromverbindungen mit denen des Xylols war desshalb möglich, weil auf Veranlassung Fittigs von Ahrens der Kohlenwasserstoff des Steinkohlentheers einer gleichen Behandlung mit Brom unterworfen wurde.

Stimmte auch das Dibrommethyltoluol in seinen grossen farblosen perlmutterglänzenden Blättern, so wie in seiner grösseren oder geringeren Löslichkeit in siedendem oder kaltem Alkohole vollkommen mit dem Dibromxylol überein, so unterschied es sich doch von letzterem durch einen Schmelzpunkt um 4°. Er wurde constant bei 72—73° gefunden während der des Dibromxylols bei 68—69° lag.

Diese Differenz ist gering, aber sie liess sich sehr deutlich beobachten, da das Wasserbad nur mit einer so kleinen Flamme erhitzt wurde, dass die Temperatur nur sehr langsam stieg. Es vergingen so fast 10 Minuten, während welcher das Dibromxylol ganz geschmolzen, die isomere Methyltoluolverbindung aber immer noch unverändert blieb. Der Versuch wurde von mir sowohl wie auch von Ahrens mit verschiedenen Proben der beiden Substanzen mehrmals wiederholt und immer dasselbe Resultat erhalten.

Aehnlich verhielten sich die Nitroproducte beider vorhergenannter Verbindungen. Wurden diese in siedendem Alkohole aufgelöst und hierauf krystallisiren gelassen, so ergaben sich stets zwei Modificationen derselben bei beiden Kohlenwasserstoffen. Die in Alkohol schwerer lösliche Dinitrobromverbindung setzte sich als pulverförmige Krystalle ab, von denen die des Xylols bei 150°, die des Methyltoluols bei 220° noch nicht zum Schmelzen gebracht werden konnten, die leichter lösliche Nitrodibromverbindung als feine strahlenförmig vereinigte Nadeln. Das Nitrodibrommethyltoluol ergab den Schmelzpunkt von 111—112°, das Nitrodibromxylol den von 108—109°. War diese Differenz

von 3° auch gering, so wurde sie doch constant an verschiedenen Proben beobachtet.

Grössere Verschiedenheiten zeigten sich bei den Verbindungen, die durch Behandlung des Methyltoluols so wie des Xylols mit rauchender Salpetersäure gewonnen waren. Das Xylol lieferte nur eine Dinitroverbindung, das Methyltoluol deren zwei, die sich durch Auflösen in Alkohol von einander trennen liessen. Während die schwerlöslichere in ihrer Krystallform, die in zolllangen farblosen Nadeln bestand, mit dem Dinitroxylol vollkommen analog sich verhielt, differirte sie doch mit letzterem im Schmelzpunkt um 30°. Das Dinitromethyltoluol zeigte den Schmelzpunkt von 123°,5, das Dinitroxylol den von 93°.

Die leichter lösliche Modification besass denselben Schmelzpunkt von 93°, wie das Xylol, aber andere Krystallform. Sie krystallisirte in kleine durchsichtige Rhomboeder, das Dinitroxylol dagegen in zolllangen farblosen Nadeln. In Rhomboedern habe ich das Dinitroxylol selbst nach sehr häufiger Umkrystallisirung aus Alkohol so wie ganz allmäliger Verdunstung nie erhalten können.

Bei Behandlung beider Kohlenwasserstoffe mit rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure erhielt man Producte, die sowohl in ihren Eigenschaften so wie in ihrem Schmelzpunkte sich von einander unterschieden. Das Trinitromethyltoluol krystallisirte aus siedendem Alkohol in glänzende farblose Nadeln. Das Trinitroxylol erhielt man aus Alkohol ebenfalls als Blättchen oder Nadeln, die jedoch viel kleiner und dünner, desgleichen in heissem Wasser weit schwieriger löslich waren als die betreffende Verbindung des Methyltoluols. Die Schmelzpunktdifferenz von 39—40° fand auch hier statt, indem das Trinitroxylol bei 176—177°, das Trinitromethyltoluol constant bei 137° schmolz.

Am unähnlichsten verhielten sich die durch Reduction aus den Nitroverbindungen erhaltenen Producte. Das Xylol war leicht in beständige und gut charakterisirende Basen überzuführen, das Methyltoluol dagegen lieferte fast sämmt-

lich sehr veränderliche und desshalb äusserst schwierig rein zu erhaltende Basen. Behandelte man das Dinitroxylol mit Schwefelammonium, so erhielt man das Nitroamidoxylol in rothgelben monoklinen Krystallen. Diese schmolzen bei 122—123° und waren in heissem Wasser sehr schwer und in kaltem fast gar nicht löslich. Das Diamidoxylol, das durch Reduction des Dinitroxylols mit Zinn und Salzsäure gewonnen war, krystallisirte in feine farblose Prismen, die sich am Lichte färbten und bei 152° schmolzen. Die freie Base ist in Alkohol und heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich.

Aus dem Dinitromethyltoluol erhielt ich nur eine gut charakterisirende Base und zwar aus den bei 123°,5 schmelzenden Krystallen bei Behandlung mit Schwefelammonium. Das Nitroamidomethyltoluol krystallisirte aus Alkohol in langen feinen goldgelben Nadeln, die bei 96° schmolzen und bei vorsichtigem Erhitzen fast unzersetzt sublimirten.

Wurde die bei 93° schmelzende Dinitromethyltoluolverbindung mit gleichem Reductionsmittel behandelt, so resultirten Basen, die aber sehr leicht an der Luft und am Lichte sich zersetzten. —